

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-157795

(43)Date of publication of application : 20.06.1995

(51)Int.Cl.

C11D 1/10
C07C231/02
C07C233/46

(21)Application number : 05-303813

(71)Applicant : AJINOMOTO CO INC

(22)Date of filing : 03.12.1993

(72)Inventor : SANO KEIGO
HATTORI TATSUYA

(54) PRODUCTION OF CLEANING AGENT COMPOSITION

(57)Abstract

PURPOSE: To obtain a cleaning agent composition capable of being readily desalted, having excellent storage stability at a low temperature without requiring a specific device.

CONSTITUTION: This method for producing a cleaning agent composition containing an N-acylamino acid type anionic surfactant is to carry out the following process (1) to (3): (1) a process for synthesizing the N-acylamino acid type anionic surfactant by reacting a fatty acid halide with an amino acid in water, (2) a process for obtaining an organic layer by adding an anionic surfactant having $\leq 100^\circ\text{C}$ acid type melting point to the reaction solution, separating the solution into an organic layer and a water layer at pH 1-5 at $50-100^\circ\text{C}$, and (3) a process for neutralizing the organic layer with an alkali.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3261833

[Date of registration] 21.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-157795

(43)公開日 平成7年(1995)6月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D 1/10				
C 0 7 C 231/02		7106-4H		
233/46		7106-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-303813	(71)出願人	000000066 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目15番1号
(22)出願日	平成5年(1993)12月3日	(72)発明者	佐野 啓吾 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の 素株式会社中央研究所内
		(72)発明者	服部 達也 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の 素株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 洗浄剤組成物の製造法

(57)【要約】

【構成】下記工程(1)～(3)を行うことを特徴とするN-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤を含有する洗浄剤組成物の製造法。

(1) 水中で脂肪酸ハライドとアミノ酸とを反応させてN-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤を合成する工程

(2) 反応液に酸型の融点が100℃以下であるアニオン界面活性剤を共存させ、pH1～5、温度50～100℃で、有機層と水層とに分層し、有機層を得る工程

(3) 有機層をアルカリで中和する工程

【効果】特別な装置を必要とせず、簡便に脱塩されたN-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤を含有する洗浄剤組成物を提供することができる。このようにして得られた洗浄剤組成物は低温での保存安定性に優れたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記工程(1)～(3)を行うことを特徴とするN-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤を含有する洗浄剤組成物の製造法。

(1) 水中で脂肪酸ハライドとアミノ酸とを反応させてN-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤を合成する工程

(2) 反応液に酸型の融点が100℃以下であるアニオン界面活性剤を共存させ、pH1～5、温度50～100℃で、有機層と水層とに分層し、有機層を得る工程

(3) 有機層をアルカリで中和する工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、N-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤を含有する洗浄剤組成物の製造法に関し、さらに詳しくは、N-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤と特定のアニオン界面活性剤を含有する、無機塩含量の低い洗浄剤組成物の簡便な製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】N-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤は、優れた界面活性と高い安全性を有しており、各種洗浄剤組成物に広く使用されている。N-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤の製造法としては、酸ハライドとアミノ酸とをアルカリ条件下で反応するショットンバウマン法が簡便で安価に製造できることから、広く用いられている。この方法によれば、N-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤と等モルの無機塩が副生するが、この無機塩は洗浄剤組成物の低温における溶状安定性を悪化させる原因となる。このため、洗浄剤組成物には、なんらかの方法により無機塩を除去したN-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤が用いられている。

【0003】N-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤の脱塩方法としては、(a)アシル化反応液に強酸を加え、N-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤を酸型で晶出し、濾別、洗浄する方法(特開平5-97787号公報、特開平5-70418号公報など)；(b)限外濾過膜を用いて脱塩する方法；(c)親水性有機溶媒を含む合成反応液を水層と有機層に分層し、有機層を分離する方法(特公昭57-47902号公報)；(d)親水性有機溶媒を含む反応液を酸性化後、晶析分離し、得られた結晶を親水性有機溶媒に40～60%になるように溶解し、硫酸ナトリウム水溶液を加え、有機層と水層に分層し、有機層の有機溶媒を留去する方法(特開平3-279354号公報)などが知られている。

【0004】これらのうち(a)の方法が広く用いられているようであるが、この方法では、濾過機、遠心分離機のような結晶分離のための装置が必要であること、結晶中に無機塩が残存し易く、これを除去するために多量の水で結晶を洗浄する必要があること、さらにN-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤の種類によっては結晶

性、分離性の悪いものがあるといった問題がある。また、(b)の方法では、特別な装置を必要とする、脱塩に時間がかかる。(c)の方法では、親水性有機溶媒の濃度が5%より低い場合は分層しなくなる。(d)の方法では、(a)の方法と同様に一度結晶を得なければならず、さらに有機溶媒を留去する必要がある、操作が煩雑であるといった問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特別な装置を必要とせず、簡便に脱塩されたN-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤を含有する洗浄剤組成物の製造法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため、種々検討を行った結果、脂肪酸ハライドとアミノ酸とを水を溶媒として反応させた後、反応液に酸型の融点が100℃以下であるアニオン界面活性剤を共存させ、pHを1～5、温度を50～100℃とすることにより、有機層と水層とに分層し、簡便に脱塩することができ、さらに有機層をアルカリで中和することにより容易に洗浄剤組成物が得られることを見だし、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、下記工程(1)～(3)を行うことを特徴とするN-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤を含有する洗浄剤組成物の製造法である。

(1) 水中で脂肪酸ハライドとアミノ酸とを反応させてN-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤を合成する工程

(2) 反応液に酸型の融点が100℃以下であるアニオン界面活性剤を共存させ、pH1～5、温度50～100℃で、有機層と水層とに分層し、有機層を得る工程

(3) 有機層をアルカリで中和する工程

【0008】以下、本発明を逐次詳細に説明する。本発明の(1)工程において用いられる脂肪酸ハライドは炭素原子数8～22、好ましくは10～18の飽和または不飽和の脂肪酸ハライドであり、例えばラウロイルハライド、ミリストイルハライド、パルミトイルハライド、ステアロイルハライド、オレオイルハライドなどの単一組成の脂肪酸ハライド、ヤシ油脂肪酸ハライド、牛脂脂肪酸ハライド、硬化牛脂脂肪酸ハライドなどの天然より得られる混合脂肪酸あるいは合成により得られる脂肪酸(分岐脂肪酸も含む)のハライドが挙げられる。本発明において、これらの脂肪酸ハライドは単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0009】本発明で用いられるアミノ酸としては、グリシン、アラニン、β-アラニン、スレオニン、セリン、ロイシン、イソロイシン、バリン、プロリン、ヒドロキシプロリンなどの中性アミノ酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、α-アミノアジピン酸、α-ピメリン

酸、システイン酸、ホモシステイン酸、2-アミノエリコサンジカルボン酸、β-ヒドロキシアスパラギン酸などの酸性アミノ酸が挙げられる。

【0010】脂肪酸ハライドとアミノ酸との反応は、公知の方法に準じて行えばよい。例えば、特開平5-97787号公報、特開平5-70418号公報、特公昭48-35058号公報等を参照。溶媒としては水が用いられるが、後の工程(2)における分層性に影響しない範囲内であれば、アセトン、メタノール等の親水性有機溶媒を添加してもよい。脂肪酸ハライドに対するアミノ酸の比率は0.5~2当量、反応pHは10~14、反応温度は-10~60℃であることが好ましい。このようにして得られたN-アシルアミノ酸は工程(2)により、脱塩、分離される。

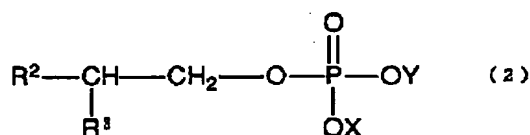
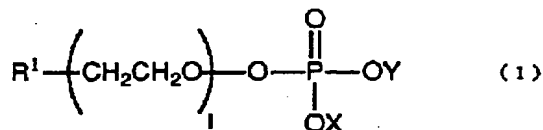
【0011】工程(2)において用いられる酸型の融点 が100℃以下であるアニオン界面活性剤としては、高級脂肪酸塩、リン酸エステル型界面活性剤、N-アルキル-N-アシルアミノ酸塩、N-ヒドロキシアシル-N-アシルアミノ酸塩、アルキルエーテルカルボキシレート、スルフォコハク酸長鎖エステル型界面活性剤などのアニオン界面活性剤のうち、その酸型の融点が100℃以下のものが挙げられる。これらは酸型で添加するのが好ましいが、塩型で添加してもよい。また混合して用いてもよい。

【0012】このようなアニオン界面活性剤を具体的に例示すれば、高級脂肪酸としては、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの単一組成の脂肪酸によるアシル基の他に、ヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸などの天然より得られる混合脂肪酸あるいは合成により得られる脂肪酸(分岐脂肪酸も含む)が挙げられ、特に分離性の点から、分子内に二重結合を持つ脂肪酸または炭素原子数8~10の脂肪酸を組成中5重量%以上含む混合脂肪酸が好ましい。

【0013】リン酸エステル型界面活性剤としては、次の一般式(1)または(2)で表わされるものがあげられる。

【0014】

【化1】



【0015】(式中、R¹は炭素原子数8~18の飽和または不飽和炭化水素基を、R²は炭素原子数5~12の飽和または不飽和炭化水素基を、R³は炭素原子数1~4の飽和または不飽和炭化水素基を、XおよびYはそれぞれ水素原子、アルカリ金属、アンモニウムまたはアルカノールアミンを、Iは0~10の整数を表わす。)

【0016】N-アルキル-N-アシルアミノ酸としては、N-ラウロイル-N-イソプロピルグリシン、N-ラウロイルサルコシン、N-ミリスチルサルコシン、N-パルミトイルサルコシン、N-ラウロイル-N-メチル-β-アラニン、N-ミリスチル-N-メチル-β-アラニン、N-パルミトイル-N-メチル-β-アラニンなどがあげられる。

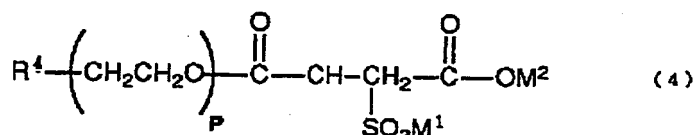
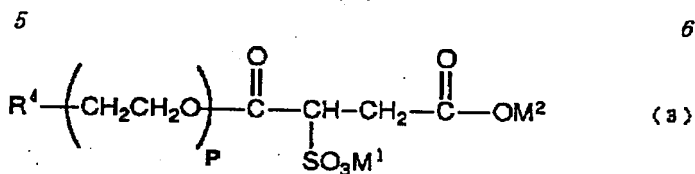
【0017】N-ヒドロキシアシル-N-アシルアミノ酸としてはN-ラウロイル-N-ヒドロキシエチルグリシン、N-ミリスチル-N-ヒドロキシエチルグリシン、N-オレオイル-N-ヒドロキシエチルグリシン、N-カプリノイル-N-ヒドロキシエチルグリシン、N-ラウロイル-N-ヒドロキシエチル-β-アラニン、N-ミリスチル-N-ヒドロキシエチル-β-アラニン、N-オレオイル-N-ヒドロキシエチル-β-アラニンなどがあげられる。

【0018】アルキルエーテルカルボキシレートとしては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸、ポリグリセリルアルキルエーテル酢酸などがあげられる。

【0019】スルフォコハク酸長鎖エステル型界面活性剤としては、次の一般式(3)または(4)で表わされる高級アルコールもしくはそのエトキシレートのスルホコハク酸エステルあるいは高級脂肪酸アミド由来のスルホコハク酸エステルがあげられる。

【0020】

【化2】



【0021】〔式中、 R^4 は $\text{R}^5 - \text{O}-$ または $\text{R}^6 - \text{C}(\text{ONH}-)$ を（基中、 R^5 は炭素原子数8～22の直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアルケニル基を、 R^6 は炭素原子数7～21の直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアルケニル基を表す。）、 M^1 、 M^2 はそれぞれ水素原子、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムを、 p は0～20の整数を表す。〕

【0022】工程（2）においてアニオン界面活性剤を共存させる量は、 $\text{N}-$ アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤およびアニオン界面活性剤の種類により異なるが、通常5/95～95/5（アニオン界面活性剤/ $\text{N}-$ アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤）、好ましくは20/80～80/20である。

【0023】また工程（2）における pH は1～5、好ましくは1.5～4であり、この範囲をはずれると有機層と水層とに分離しない。 pH を調整する酸としては、硫酸、塩酸、リン酸等の鉱酸、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、酢酸等の有機酸が挙げられる。

【0024】さらに温度としては50～100℃、好ましくは60～90℃である。50℃未満では有機層と水層とに分層しない。60℃以上では有機層に含まれる水分含量を低下させることができ、80℃以上で分層性を一層向上させることができる。有機層が100℃を超えると、製品が着色したり、 $\text{N}-$ アシルアミノ酸が分解をおこすため好ましくない。

【0025】こうようにして分層させた有機層を、必要があれば水による洗浄を繰り返した後、次の工程（3）にてアルカリで中和し洗浄剤組成物を得る。

【0026】本発明の工程（3）において使用されるアルカリとしては、特に限定されることなく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン、コリン等のアルカノールアンモニウム、リジン、オルニチン、アルギニン等の塩基性アミノ酸が挙げられる。中和反応は有機層の温度を50～70℃程度に保ち、アルカリまたはその水溶液を添加すればよい。

【0027】本発明の製造法によって得られた洗浄剤組成物には、必要に応じて、他のアニオン界面活性剤、両

性界面活性剤、非イオン界面活性剤等を配合することができる。また、その他の通常の洗浄剤組成物に使用される、保温剤、色素、香料、可溶化剤、防腐剤、コンディショニング剤、ビルダー、キレート剤、美白剤、パール化剤、賦型剤等を配合することができる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0029】実施例1

工程（1）

グリシン75g（1mol）を水1000mlに溶解し、30%水酸化カリウム水溶液で pH を11に調整した。温度15℃付近に保持しつつ、ラウロイルクロライド218.5g（1mol）を、30%水酸化カリウム水溶液を用いて pH を11に調整しながらゆっくりと滴下した。滴下終了後、さらに2時間 pH を11となるよう調整しつつ攪拌した。この反応液には $\text{N}-$ ラウロイルグリシンが14.3%（244.2g）、塩化カリウムが4.4%（74.6g）含まれていた。

工程（2）

上記アシル化反応液にラウリン酸（融点43℃）3.7gを加え、温度を80℃とし、攪拌しながら希硫酸を加え pH を2に調整した。約10分間攪拌した後、5分間静置したところ有機層と水層とに分層したので、水層約1200mlを容器の下部より除去した。残った有機層に熱水1250mlを加え、再び温度を80℃とした後、10分攪拌し、5分間静置し、分層した水層を除去して有機層を得た。

工程（3）

有機層に27%水酸化ナトリウム水溶液および水を加え、 pH 8.5、界面活性剤濃度30%となるように調整し、洗浄剤組成物を得た。このものの無機塩含量は36ppm（対 $\text{N}-$ ラウロイルグリシン 0.012%）であった。

【0030】比較例1

実施例1の工程（2）において、ラウリン酸を添加しないほかは同様にして実施しようとしたところ、液全体がクリーム状となり、かくはん不能となった。

【0031】実施例2

工程(1)

β -アラニン89g (1mol) を水1000mlに溶解し、30%水酸化ナトリウムを用いてpHを14に調整した。この溶液にココイルクロライド217.5g (1mol) を、温度を25℃に保ちつつ滴下した。滴下終了後、40℃で2時間熟成した。この反応液には14.6% (256.5g) のN-ココイル β -アラニン及び塩化ナトリウム5.6% (98.5g) 含まれていた。

工程(2)

上記反応液にやし油脂脂肪酸(融点27℃)(日本油脂製、NAA-415)を1g加え、希硫酸でpHを3とした後、80℃で静置した。分層した水層を1300ml除去した後、有機層に熱水1300mlを加え、攪拌しながら温度を80℃とした後、静置し水層を除去して有機層を得た。

工程(3)

有機層にトリエタノールアミンと水を加え、pH8、界面活性剤濃度30%となるように調整し、洗浄剤組成物を得た。このものの無機塩含量は61ppm(対N-ココイル β -アラニン0.02%)であった。

【0032】比較例2

実施例2の工程(2)において、温度を80℃にかえて40℃とした以外は同様にして実施しようとしたところ、液全体がクリーム状となり分層できなかった。

【0033】実施例3

工程(1)

DL-アラニン89g (1mol) を水1000mlに溶解し、30%水酸化カリウムを用いてpHを14に調整した。この溶液にミリストイルクロライド257.4g (1mol) を、温度を30℃に保ちつつ滴下した。滴下終了後、50℃でさらに2時間攪拌した。この反応液にはN-ミリストイル-DL-アラニンが16.7% (294.4g)、塩化カリウムが4.2% (74.6g) 含まれていた。

工程(2)

上記反応液にN-ラウロイル-N-メチル β -アラニン(融点70℃)を7.2g加え、希硫酸でpHを3とし、75℃まで加熱し静置した。分層した水層を除去した後、有機層に熱水1350mlを加え、攪拌しながら温度を75℃とした後、静置し水層を除去して有機層を得た。

工程(3)

有機層に47%水酸化カリウム水溶液と水を加え、pH7.0、界面活性剤濃度30%となるように調整し、洗浄剤組成物を得た。このものの無機塩含量は30ppm(対N-ミリストイル-DL-アラニン0.01%)であった。

【0034】比較例3

実施例3の工程(2)において、N-ラウロイル-N-

メチル β -アラニンにかえてN-ステアロイルグルタミン酸(融点115℃)とした以外は同様にして実施しようとしたところ、液全体がクリーム状となり分層できなかった。

【0035】実施例4

工程(1)

レスレオニン119g (1mol) を水1000mlに溶解し、30%水酸化カリウムを用いてpHを11に調整した。この溶液にラウロイルクロライド218.5g (1mol) を、温度を15℃に保ちつつ滴下した。滴下終了後、15℃、pH11でさらに2時間攪拌した。この反応液にはN-ラウロイル-レスレオニンが16.4% (286g)、塩化カリウムが4.3% (74.5g) 含まれていた。

工程(2)

上記反応液にラウロイルザルコシン(融点32℃)を7.2g加え、クエン酸でpHを3とし、80℃まで加熱し静置した。分層した水層を除去した後、有機層に熱水1300mlを加え、攪拌しながら温度を80℃とした後、静置し水層を除去して有機層を得た。

工程(3)

有機層にトリエタノールアミンと水を加え、pH8.0、全体の界面活性剤濃度が30%となるように調整し、洗浄剤組成物を得た。このものの無機塩含量は17ppm(対N-ラウロイル-レスレオニン0.006%)であった。

【0036】比較例4

実施例4の工程(2)において、pHを6とした以外は同様にして実施しようとしたところ、液全体がクリーム状となり分層できなかった。

【0037】実施例5

工程(1)

L-グルタミン酸147.1g (1mol) を水1000mlに溶解し、30%水酸化カリウムを用いてpHを11に調整した。トリエチルアミン20gを添加した後、ラウロイルクロライド218.5g (1mol) を、温度を15℃に保ちつつ滴下した。滴下終了後、15℃、pH11でさらに2時間攪拌した。この反応液にはN-ラウロイル-L-グルタミン酸が17.6% (312.6g)、塩化カリウムが4.2% (74.7g) 含まれていた。

工程(2)

上記反応液にポリオキシエチレンラウリルエーテルカルボン酸(EO付加モル数2)を10g加え、希塩酸でpHを2とし、90℃まで加熱し静置した。分層した水層を除去した後、有機層に熱水1300mlを加え、攪拌しながら温度を80℃とした後、静置し水層を除去して有機層を得た。

工程(3)

有機層に27%水酸化ナトリウム水溶液と水を加え、p

H5. 5、全体の界面活性剤濃度が30%となるように調整し、洗浄剤組成物を得た。このものの無機塩含量は7ppm(対N-ラウロイル-L-グルタミン酸 0.006%)であった。

【0038】比較例5

実施例5の工程(2)において、ポリオキシエチレンラウリルエーテルカルボン酸の添加量を0.2gとした以外は同様にして実施しようとしたところ、液全体がクリーム状となり分層できなかった。

【0039】実施例6

実施例1~5で製造した洗浄剤組成物を50重量部、ラウリン酸アルカノールアミドを5重量部、グリセリンを5重量部、クエン酸0.5重量部、精製水を残部とする液体洗浄剤組成物を調製し、-5℃で一週間保存テストを行ったところ、全ての洗浄剤組成物で凍結、固体の

析出は見られなかった。

【0040】実施例7

実施例1~5で製造した洗浄剤組成物を50重量部、ミリスチン酸カリウムを7重量部、ラウリン酸アルカノールアミドを5重量部、エタノールを5重量部、精製水を残部とする液体洗浄剤組成物を調製し、-5℃で一週間保存テストを行ったところ、全ての洗浄剤組成物で凍結、固体の析出は見られなかった。

【0041】

10 【発明の効果】本発明の製造法は、特別な装置を必要とせず、簡便に脱塩されたN-アシルアミノ酸型アニオン界面活性剤を含有する洗浄剤組成物を提供することができる。このようにして得られた洗浄剤組成物は低温での保存安定性に優れたものである。